

②

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-250430

(43)Date of publication of application : 09.09.2004

---

(51)Int.Cl. C07C 15/085  
C07C 5/03  
C07D301/19  
C07D303/04  
// C07B 61/00

---

(21)Application number : 2003-197750

(71)Applicant : SUMITOMO CHEM CO LTD

(22)Date of filing : 16.07.2003

(72)Inventor : TSUJI JUNPEI  
ISHINO MASARU

---

(30)PriorityPriority number : 2002371731 Priority date : 24.12.2002 Priority country : JP

---

## (54) METHOD FOR PRODUCING CUMENE

## (57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a method for producing cumene that is capable of efficiently producing cumene in low cost.

SOLUTION: In this cumene production method, cumyl alcohol and hydrogen are subjected to a catalytic dehydration reaction to form  $\alpha$ -methylstyrene and water, then the reaction liquid is catalytically hydrogenated to produce cumene. This process is a part of a propylene oxide production method including the following step. The oxidation step means a process where cumene is oxidized to cumene hydroperoxide. The epoxidation step means a process where a cumene solution containing the cumene hydroperoxide and an excessive amount of propylene are allowed to react with each other in a liquid phase in the presence of a solid catalyst to obtain propylene oxide and cumyl alcohol. The above dehydration step means a process where the cumyl alcohol obtained in the epoxidation step is dehydrated in the presence of a solid catalyst to produce  $\alpha$ -methylstyrene. The above hydrogenation step means a process where  $\alpha$ -methylstyrene is hydrogenated in the presence of a solid catalyst to cumene, which is recycled to the oxidation step as a feedstock for the oxidation step.

②

JP 2004-250430 A 2004.9.9

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-250430

(P2004-250430A)

(43) 公開日 平成16年9月9日(2004.9.9)

(51) Int.Cl.<sup>7</sup>  
C07C 15/085  
C07C 5/03  
C07D 301/19  
C07D 303/04  
// C07B 61/00

F 1

C07C 15/085  
C07C 5/03  
C07D 301/19  
C07D 303/04  
C07B 61/00 300

テーマコード (参考)

4C048  
4H006  
4H039

審査請求 未請求 請求項の数 6 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号 特願2003-197750 (P2003-197750)  
(22) 出願日 平成15年7月16日 (2003.7.16)  
(31) 優先権主張番号 特願2002-371731 (P2002-371731)  
(32) 優先日 平成14年12月24日 (2002.12.24)  
(33) 優先権主張国 日本国 (JP)

(71) 出願人 000002093  
住友化学工業株式会社  
大阪府大阪市中央区北浜4丁目5番33号  
(74) 代理人 100093285  
弁理士 久保山 隆  
(74) 代理人 100113000  
弁理士 中山 亨  
(74) 代理人 100119471  
弁理士 榎本 雅之  
(72) 発明者 辻 純平  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内  
(72) 発明者 石野 勝  
千葉県市原市姉崎海岸5の1 住友化学工業株式会社内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 クメンの製造方法

(57) 【要約】

【課題】 低コストで効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法を提供する。

【解決手段】 クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し $\alpha$ -メチルスチレンと水とし、次いで該反応液を水添触媒に供してクメンを製造する。下記の工程を含む方法の一部として用いられ得る。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキサイドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキサイドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキサイド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより $\alpha$ -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 $\alpha$ -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

【選択図】 なし

(2)

JP 2004-250430 A 2004.9.9

**【特許請求の範囲】****【請求項 1】**

クミルアルコールと水素を脱水触媒に供し $\alpha$ -メチルスチレンと水とし、次いで該反応液を水添触媒に供してクメンを製造する方法。

**【請求項 2】**

脱水触媒が活性アルミナである請求項 1 記載の方法。

**【請求項 3】**

水添触媒が周期律表 10 族または 11 族の金属を含む触媒である請求項 1 記載の方法。

**【請求項 4】**

金属がパラジウムまたは銅である請求項 3 記載の方法。

**【請求項 5】**

脱水触媒と水添触媒が単一の固定床流通反応器に充填されている請求項 1 記載の方法。

**【請求項 6】**

製造方法が下記の工程を含むプロピレンオキシドの製造方法の一部である請求項 1 記載の方法。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキシドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより $\alpha$ -メチルスチレンを得る工程

水添工程：固体触媒の存在下、 $\alpha$ -メチルスチレンを水添してクメンとし、酸化工程の原料として酸化工程へリサイクルする工程

**【発明の詳細な説明】****【0001】****【発明の属する技術分野】**

本発明は、クメンの製造方法に関するものである。更に詳しくは、本発明は、低コストで効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法に関するものである。

**【0002】****【従来の技術】**

脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水して $\alpha$ -メチルスチレンに変換し、次に水添触媒の存在下、 $\alpha$ -メチルスチレンを水添してクメンに変換するクメンの製造方法は公知である（たとえば、非特許文献 1 参照）。しかしながら、公知となっている技術情報では、低コストで効率よくクメンを製造するという観点において、必ずしも満足できるものではなかった。

**【0003】****【非特許文献 1】**

European Chemical News Volume 74 Number 19  
47 5-11 March 2001

【0004】

(3)

JP 2004-250430 A 2004.9.9

本発明の第一の反応は、脱水触媒の存在下、クミルアルコールを脱水し、 $\alpha$ -メチルスチレンと水に変換する反応である。

【0007】

脱水触媒としては、硫酸、リン酸、 $p$ -トルエンスルホン酸等の酸や、活性アルミナ、チタニア、ジルコニア、シリカアルミナ、ゼオライト等の金属酸化物があげられるが、反応液との分離、触媒寿命、選択性等の観点から活性アルミナが好ましい。

【0008】

脱水反応の好ましい実施態様は次のとおりである。

【0009】

脱水反応は通常、クミルアルコールを触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、水素も触媒へフィードされる。反応は溶媒を用いて液相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるクミルアルコール溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクミルアルコールが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒は、アルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）や、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、エチルベンゼン、トルエン）などがあげられる。脱水反応温度は一般に50～450℃であるが、150～300℃の温度が好ましい。一般に圧力は10～10000kPaであることが有利である。脱水反応は、スラリー又は固定床の形の触媒を使用して有利に実施できる。

【0010】

本発明の第二の反応は、脱水反応で得た $\alpha$ -メチルスチレンと水を水添触媒に供し、 $\alpha$ -メチルスチレンを水添してクメンに変換する反応である。

【0011】

水添触媒としては、周期律表10族又は11族の金属を含む触媒をあげることができ、具体的にはニッケル、パラジウム、白金、銅をあげることができるが、芳香環の核水添反応の抑制、高収率の観点からパラジウムまたは銅が好ましい。銅系触媒としては銅、ラネー銅、銅・クロム、銅・亜鉛、銅・クロム・亜鉛、銅・シリカ、銅・アルミナ等があげられる。パラジウム触媒としては、パラジウム・アルミナ、パラジウム・シリカ、パラジウム・カーボン等があげられる。これらの触媒は単一でも用いることができるし、複数のものを用いることもできる。

【0012】

水添反応の好ましい実施態様は次のとおりである。

【0013】

水添反応は通常、 $\alpha$ -メチルスチレンと水素を触媒に接触させることで行われるが、本発明においては脱水反応に引き続いて水添反応を行なうため、脱水反応において発生した水も触媒へフィードされる。反応は、溶媒を用いて液相又は気相中で実施できる。溶媒は、反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用される $\alpha$ -メチルスチレン溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえば $\alpha$ -メチルスチレンが、生成物であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加す

(4)

JP 2004-250430 A 2004.9.9

## 【0016】

本発明の方法は、固定床の形の触媒を使用して連続法によって有利に実施できる。連続法のリアクターは、断熱リアクター、等温リアクターがあるが、等温リアクターは除熱をするための設備が必要となるため、断熱リアクターが好ましい。断熱リアクターの場合、クミルアルコールの脱水反応は吸熱反応であるため、反応の進行とともに温度が低下し、一方 $\alpha$ -メチルスチレンの水添反応は発熱反応であるため、反応の進行とともに温度が上昇する。結果的には発熱量のほうが大きいために、リアクター入口温度よりも出口温度のほうが高くなる。反応温度および圧力は、脱水反応後の $\alpha$ -メチルスチレン溶液中に含まれる水が凝縮しないように選択される。反応温度は150から300℃が好ましく、反応圧力は100から2000 kPaが好ましい。温度が低すぎたり、圧力が高すぎたりすると、脱水反応出口において水が凝集し、水添触媒の性能を低下させてしまう。また圧力が高すぎる場合は脱水反応の反応平衡においても不利である。温度が高すぎたり、圧力が低すぎたりすると、気相部が多く発生し、ファウリング等による触媒寿命の低下が進み不利である。

## 【0017】

水素は固定床反応器の入口や、水添触媒の入口のいずれからでもフィードすることができるが、脱水触媒の活性からみて固定床反応器入口からフィードすることが好ましい。すなわち、脱水反応ゾーンで常に水素を存在させることにより、脱水により発生した水分の気化が促進され、平衡脱水転化率が上がり、水素が存在しない場合よりも効率よく高い転化率を得ることが出来る。脱水反応において発生した水は水添触媒を通過することになるが、先に述べたように凝集しないレベルで運転することにより、特に水を除去する設備を設けることなく低コストで運転することができる。また反応器出口において未反応の水素は、気液分離操作の後にリサイクルして再使用できる。また気液分離操作の際に、脱水反応において発生した水分を反応液より分離することも可能である。得られた反応液（主にクメン）はその一部を反応器入口にリサイクルして使用することも可能である。

## 【0018】

脱水触媒の量はクミルアルコールが十分に転化する量であればよく、クミルアルコール転化率は90%以上であることが好ましい。水添触媒の量は $\alpha$ -メチルスチレンが十分に転化する量であればよく、 $\alpha$ -メチルスチレン転化率は98%以上が好ましい。コストの観点から考えると、脱水触媒と水添触媒は多段のリアクターとすることなく、単一の固定床反応器に充填されていることが好ましい。反応器の中は幾つかのベッドに別れていてもよく、または別れていなくてもよい。別れていない場合、脱水触媒と水添触媒は直接接触させてもよいが、イナータな充填物で仕切りをつけてもかまわない。

## 【0019】

本発明の方法は、下記の脱水工程および水添工程として行われ得る。

酸化工程：クメンを酸化することによりクメンハイドロパーオキシドを得る工程

エポキシ化工程：クメンハイドロパーオキシドを含むクメン溶液と過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程

脱水工程：固体触媒の存在下、エポキシ化工程で得たクミルアルコールを脱水することにより、 $\alpha$ -メチルスチレンと水を得る工程

(5)

JP 2004-250430 A 2004.9.9

のようなアルカリ金属炭酸塩又はアンモニア及び  $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ 、アルカリ金属炭酸アンモニウム塩等が用いられる。クメン酸化で得られたクメンヒドロパーオキシドは苛性洗淨や水洗をして精製することができる。また、蒸留濃縮によって工面ヒドロパーオキシドを濃縮したり、脱水したりしても良い。

#### 【0021】

エポキシ化工程は、酸化工程で得たクメンヒドロパーオキシドと過剰量のプロピレンとを、液相中、固体触媒の存在下に反応させることにより、プロピレンオキシド及びクミルアルコールを得る工程である。

#### 【0022】

触媒としては、目的物を高収率及び高選択率下に得る観点から、チタン含有珪素酸化物からなる触媒が好ましい。これらの触媒は、珪素酸化物と化学的に結合したTiを含有する、いわゆるTi-シリカ触媒が好ましい。たとえば、Ti化合物をシリカ担体に担持したもの、共沈法やゾルゲル法で珪素酸化物と複合したもの、あるいはTiを含むゼオライト化合物などをあげることができる。

#### 【0023】

エポキシ化工程の原料物質として使用されるクメンヒドロパーオキシドは、希薄又は濃厚な精製物又は非精製物であってよい。

#### 【0024】

エポキシ化反応は、プロピレンとクメンヒドロパーオキシドを触媒に接触させることで行われる。反応は、溶媒を用いて液相中で実施される。溶媒は、反応時の温度及び圧力のもとで液体であり、かつ反応体及び生成物に対して実質的に不活性なものでなければならない。溶媒は使用されるヒドロパーオキシド溶液中に存在する物質からなるものであってよい。たとえばクメンヒドロパーオキシドがその原料であるクメンとからなる混合物である場合には、特に溶媒を添加することなく、これを溶媒の代用とすることも可能である。その他、有用な溶媒としては、芳香族の単環式化合物（たとえばベンゼン、トルエン、クロロベンゼン、オルトジクロロベンゼン）及びアルカン（たとえばオクタン、デカン、ドデカン）などがあげられる。

#### 【0025】

エポキシ化反応温度は一般に  $0 \sim 200^\circ\text{C}$  であるが、 $25 \sim 200^\circ\text{C}$  の温度が好ましい。圧力は、反応混合物を液体の状態に保つのに十分な圧力でよい。一般に圧力は  $100 \sim 10000 \text{ kPa}$  であることが有利である。

#### 【0026】

固体触媒は、スラリー状又は固定床の形で有利に実施できる。大規模な工業的操作の場合には、固定床を用いるのが好ましい。また、回分法、半連続法、連続法等によって実施できる。

#### 【0027】

エポキシ化工程へ供給されるプロピレン／クメンヒドロパーオキシドのモル比は  $2/1 \sim 50/1$  であることが好ましい。該比が過小であると反応速度が低下して効率が悪く、一方該比が過大であるとリサイクルされるプロピレンの量が過大となり、回収工程において多大なエネルギーを必要とする。

【0028】

(6)

JP 2004-250430 A 2004.9.9

**実施例 1**

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液および水素を活性アルミナおよび60重量%銅／シリカの順で充填した単一のリアクターにアップフローで流通させた。この時の圧力は1MPaG、温度はリアクター入口で205℃、水素はクミルアルコールの1.5倍モル使用し、ガス線速は14cm/sec（常温・常圧）であった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は99%、銅／シリカ出口の $\alpha$ -メチルスチレンの転化率は99%、全体でのクメン選択率は99%であった。

【0031】

**実施例 2**

反応圧力を1.4MPaG、水素をクミルアルコールの2.0倍モル使用したほかは実施例1と同様に行なった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は99%、銅／シリカ出口の $\alpha$ -メチルスチレンの転化率は99%、全体でのクメン選択率は99%であった。

【0032】

**実施例 3**

25重量%のクミルアルコールを含むクメン溶液および水素を活性アルミナおよび0.05重量%パラジウム／アルミナの順で充填した単一のリアクターにアップフローで流通させた。この時の圧力は1.4MPaG、温度はリアクター入口で205℃、水素はクミルアルコールの1.5倍モル使用し、ガス線速は14cm/sec（常温・常圧）であった。活性アルミナ出口のクミルアルコール転化率は99%、パラジウム／アルミナ出口の $\alpha$ -メチルスチレンの転化率は99%、全体でのクメン選択率は99%であった。

【0033】

**【発明の効果】**

以上説明したとおり、本発明により、低コストで効率よくクメンを製造することができるという特徴を有するクメンの製造方法を提供することができた。

(7)

JP 2004-250430 A 2004.9.9

---

フロントページの続き

Fターム(参考) 4C048 AA01 BB02 CC01 UU03 XX02

4H006 AA02 AC11 AC13 AC40 AC41 BA09 BA25 BA30 BD31 BD52

BE20

4H039 CA19 CA29 CA63 CB10 CF10 CG10